

Corr. US S. 418,301

特表平7-504219

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)5月11日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 63/02	NMC	7107-4J	
C 0 8 L 67/00	LNZ	8933-4J	
C 0 9 D 167/00	PKU	8933-4J	
C 0 9 J 167/00	JFU	8933-4J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平5-514755
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)2月24日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)8月26日
 (86)国際出願番号 PCT/SE93/00148
 (87)国際公開番号 WO93/17060
 (87)国際公開日 平成5年(1993)9月2日
 (31)優先権主張番号 9200564-4
 (32)優先日 1992年2月26日
 (33)優先権主張国 スウェーデン (SE)

(71)出願人 ベルストルブ アーベー
 スエーデン国 エスー284 80 ベルスト
 ルブ (番地なし)
 (72)発明者 ヒュウルト, アンデルス
 スエーデン国 エスー183 44 テビユー
 アンビユツツペーゲン 3・セー
 (72)発明者 マールムストリヨム, エーバ
 スエーデン国 エスー124 73 バンドハ
 ーゲン ビーントロサーガタン 13
 (74)代理人 弁理士 田中 浩 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹枝状高分子及びその生成方法とその使用法

(57)【要約】

この発明は、ポリエステル型の樹枝状高分子に関するものである。この高分子は、1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子又は開始剤ポリマを中央にして構成され、この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する単量体の連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、単量体連鎖延長剤の反応基(A)と(B)とを結合させて単量体連鎖延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来、更に、連鎖停止剤との反応により伸長可能である。また、この発明は、樹枝状高分子の生成方法及びこのような高分子の使用法も包含している。

請求の範囲

1. 1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有し、この反応基(A)が最初の樹木構造の形成時に2つの反応基(A)及び(B)を有する単量体の連続延長剤の反応基(B)に結合される開始剤分子又は開始剤ポリマを中央にして構成され、この樹木構造は、連続延長剤の上記反応基(A)と(B)とを結合させて単量体連続延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから延長させることが出来るとともに更に枝分かれさせることが可能であり、また、連鎖停止剤と反応させることにより更に延長させることができるものである樹枝状高分子であって、特徴として、上記反応基が、ヒドロキシル基(A)とカルボキシル基(B)のそれぞれからなり、かつ、上記連続延長剤が少なくとも1つのカルボキシル基(B)と少なくとも2つのヒドロキシル基(A)又はヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基(A)を有するものである、樹枝状高分子。
2. 上記中央になる開始剤分子又は開始剤ポリマが、
 - a) 脂肪族ジオール、環状ジオール、又は芳香族ジオール
 - b) トリオール
 - c) テトラオール
 - d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール
 - e) アンヒドロエンネアヘブチトール又はジペンタエリトリトール
 - f) α -メチルグルコシド等の α -アルキルグルコシド
 - g) 一官能性アルコール
 - h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド

プロピオン酸からなることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

7. 上記高分子が、以下の項目、即ち、
 - a) 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物
 - b) 不飽和脂肪酸
 - c) 一価の不飽和カルボン酸
 - d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ
 - e) d)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
 - f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物
 - g) f)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
 - h) 安息香酸及びパラ-terti、プチル安息香酸等の一価の芳香族カルボン酸
 - i) 1-クロロ-2, 3-エポキシプロパン及び1, 4-ジクロロ-2, 3-エポキシブタン等のエピハロヒドリン
 - j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1~24個の炭素原子を有する酸のグリシジルエステル
 - k) エポキシ化大豆脂肪酸等の、3~24個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のエポキシド

のうち1つ又はそれ以上のものから選択された連鎖停止剤を含むことを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

8. 上記連鎖停止剤が、ラウリン酸、アミニ脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、カプリン酸、カプリル酸、トリノ

或いはその誘導体と、上記a)~g)のいずれかの項から選択されたいずれかのアルコールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基とを反応させることにより生成されるアルコキシル化ポリマ

であることを特徴とする、請求項1に記載の樹枝状高分子。

3. 上記連続延長剤が、
 - a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
 - b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
4. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジペンタエリトリトール、ペンタエリトリトール、アルコキシル化ペンタエリトリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アルコキシル化トリメチロールプロパン、グリセロール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1, 3-ジジオキサン-5, 5-ジメタノールであることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。
5. 上記連続延長剤が、ジメチロールプロピオン酸、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-酢酸、 α , α , α -トリリス(ヒドロキシメチル)-酢酸、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-吉草酸、 α , α -ビス(ヒドロキシ)-プロピオン酸、及び/又は、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。
6. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、エトキシル化ペンタエリトリトール、ペンタエリトリトール又はグリセロールであり、かつ、上記連続延長剤がジメチロール

プロパンジアルエーテルマレエート、メタクリル酸、又は、アクリル酸であることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

9. 請求項1乃至8のいずれか1つに記載の樹枝状高分子の生成方法であって、特徴として、1つ又はそれ以上のヒドロキシル基を含んでいる開始剤分子或いは開始剤ポリマを、0~300℃の温度、好ましくは100~250℃の温度にて、1つのカルボキシル基と少なくとも2つのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基とを有する連続延長剤と反応させ、その反応後、随意選択的に、得られた生成物を連鎖停止剤と反応させる、樹枝状高分子の生成方法。

10. 上記開始剤分子又は開始剤ポリマに起因するヒドロキシル基のモル当たりの使用される連続延長剤のモル数に関するモル比が、1:1~2000:1の範囲、好ましくは1:1~100:1の範囲であることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

11. 上記反応中に生成する水が、反応容器への不溶性ガスの注入、共沸蒸留、減圧蒸留等により除去されることを特徴とする、請求項9又は10に記載の方法。

12. 上記水の除去が連続的に行われることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

13. 上記反応が、少なくとも1つの通常のエステル化触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項9乃至12のいずれか1つに記載の方法。

14. 上記触媒が、
 - a) ナフタレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンス

ルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、
或いは、硫酸等のプレンステッド酸

- b) BF_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等のルイス酸
- c) テトラブチルチタネートのようなチタネート
- d) 亜鉛粉末或いは有機亜鉛化合物
- e) 錫粉末或いは有機錫化合物

であることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

15. 上記中央の開始剤分子又は開始剤ポリマが、

- a) 脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は芳香族ジオール
- b) トリオール
- c) テトラオール
- d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール
- e) アンヒドロエンネアヘプタチオール又はジペンタエリトリオール
- f) α -メチルグルコシド等の α -アルキルグルコシド
- g) 一官能性アルコール
- h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド
或いはその誘導体と、a)~g)の項から選択されたいずれかのアル
コールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基とを反応させることにより
生成されるアルコキシ化ポリマ

であることを特徴とする、請求項9乃至14のいずれか1つに記載
の方法。

16. 上記連鎖延長剤が、

- a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
- b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換

d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ

e) d)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグ
ラクト

f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物

g) f)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグ
ラクト

h) 安息香酸及びパラ-tert.ブチル安息香酸等の一価の芳香
族カルボン酸

i) 1-クロロ-2, 3-エポキシプロパン及び1, 4-ジクロロ
-2, 3-エポキシブタン等のエピハロヒドリン

j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1~24個の炭素原子を
有する酸のグリシジルエステル

k) エポキシ化大豆脂肪酸等の、3~24個の炭素原子を有する不
飽和脂肪酸のエポキシド

のうちの1つ又はそれ以上のものから選択された化合物からなるこ
とを特徴とする、請求項9乃至19のいずれか1つに記載の方法。

21. 上記連鎖停止剤が、ラウリン酸、アマイニ脂肪酸、大豆脂肪酸、
タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、カプリン酸、カプリル酸、トリメ
チロールプロパンジアルエーテルマレエート、メタクリル酸、又は、
アクリル酸であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

22. 請求項1乃至8のいずれか1つに記載の樹枝状高分子を、ア
ルキド樹脂、アルキド樹脂エマルジョン、飽和ポリエステル、不飽和
ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、
ポリウレタンフォーム及びエラストマ、放射線硬化系用のバインダ、
歯科用材料、接着剤、合成潤滑油、マイクロリトグラフ用塗料、粉末

されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
であることを特徴とする、請求項9乃至15のいずれか1つに記載
の方法。

17. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチ
ロールエタン、ジペンタエリトリオール、ペンタエリトリオール、ア
ルコキシ化ペンタエリトリオール、トリメチロールエタン、トリメ
チロールプロパン、アルコキシ化トリメチロールプロパン、グリセ
ロール、ネオペンタグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1,
3-ジオキサン-5, 5-ジメタノールであることを特徴とする、請
求項9乃至15のいずれか1つに記載の方法。

18. 上記連鎖延長剤が、ジメチロールプロピオン酸、 α 、 α -ビ
ス(ヒドロキシメチル)-酸、 α 、 α 、 α -トリス(ヒドロキシメ
チル)-酢酸、 α 、 α -ビス(ヒドロキシメチル)-吉草酸、 α 、 α -
ビス(ヒドロキシ)-プロピオン酸、及び/又は、3, 5-ジヒド
ロキシ安息香酸であることを特徴とする、請求項9乃至17のいづれ
か1つに記載の方法。

19. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、トリメチロ
ールプロパン、エトキシ化ペンタエリトリオール、ペンタエリトリ
オール又はグリセロールであり、かつ、上記連鎖延長剤がジメチロ
ールプロピオン酸からなることを特徴とする、請求項9乃至18のいづ
れか1つに記載の方法。

20. 上記連鎖停止剤が、以下の項目、即ち、

- a). 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物
- b) 不飽和脂肪酸
- c) 一価の不飽和カルボン酸

系用のバインダ、アミノ樹脂、ガラス又はアラミド又はカーボン/グ
ラファイト繊維で強化された複合材料、及び、ユリアーホルムアルデ
ヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール-ホルム
アルデヒド樹脂に基づく成形材料に、構成成分として使用する。方法。

樹枝状高分子及びその生成方法とその使用法

この発明は、1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子又は開始剤ポリマを中央にして構成された、樹枝状高分子に関するものである。この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する単量体の連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、単量体連鎖延長剤の反応基(A)と(B)とを結合させて単量体連鎖延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来る。また、樹木構造は連鎖停止剤との反応により更に伸長可能である。

また、この発明は、樹枝状高分子の生成(preparation)方法及びこのような高分子の使用法も包含している。

種々の樹枝状高分子、所謂デンドリマ(dendrimer)については、タマリア(Tamalia)氏他により「Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29」(1990年)の138~175頁に記載されている。この高分子は、樹木構造を有している。

上記の刊行物には、デンドリマ型のポリアミドアミンの生成が開示されているが、そこに記載されている生成物はこの発明のものとは全く異なるものである。開始剤分子としてNH₂が使用され、連鎖延長剤としてメチルアクリレート及びエチレンジアミンが使用されている。得られた高分子はNH₂を末端基としている。このプロセスによると、

別の例は、所謂、従来のポリエステルである。これらは、基本的に上記の構造式と同様に構成されているが、R₁が一価の飽和酸のアルキル部分であることと、連鎖中のアルコール部分の幾つかがエステル化されていないこと、即ち、ポリエステルに未反応のヒドロキシル基が含まれていることが異なっている。この未反応のヒドロキシル基と例えばメラミン樹脂等とを架橋することにより硬化が行われる。この場合にも、使用可能なラックを得るために、溶媒で粘度を降下させることが強く望まれている。

この発明によれば、上記の欠点が全く予想外に回避され、かつ、デンドリマ型の多分枝性高分子が生成された。この発明による樹枝状高分子は、1つ又はそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子或いは開始剤ポリマを中央にして構成されており、この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する単量体連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、単量体連鎖延長剤の反応基(A)と(B)とを結合させて単量体連鎖延長剤の別の分子を付けることによって、開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来る。また、樹木構造は連鎖停止剤との反応により更に伸長可能である。この高分子は、反応基がヒドロキシル基(A)とカルボキシル基(B)のそれぞれからなり、また、連鎖延長剤が少なくとも1つのカルボキシル基(B)及び少なくとも2つのヒドロキシル基(A)或いはヒドロキシルアルキル置換されたヒドロキシル基(A)を有することを特徴としている。

アルキド樹脂がこの発明に従ってデンドリマとして構成されると、良好な性能特性を与えるに要するだけの高い分子量を有し、かつ、溶

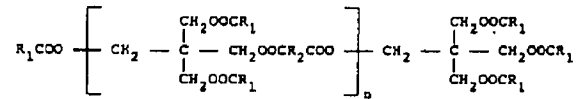
連鎖停止剤は使用されていない。

しかし、本願発明は、ポリエステル型の樹枝状、即ち、多分枝性の高分子に関するものである。

通常のポリエステルはよく知られており、長年にわたって製造されてきた。これらは、多くの良好な性質を呈するが、これまで不可避であると考えられてきた幾つかの欠点も有している。

アルキド樹脂は、商業的価値が非常に大きいポリエステル類の代表例である。アルキド樹脂は、通常、塗料のバインディング成分として使用される。

アルキド樹脂の組成は、以下の構造式により示すことが出来る。



ここで、R₁は、空気中の酸素との反応性を有し、それによってこのポリエステルに風乾性を与えるような種類の不飽和脂肪酸のアルキル部分である。

R₂は、二価カルボン酸のアルキル又はアリール部分である。

nは平均重合度である。

アルキド樹脂は、大抵の場合、高分子であり、上記のような簡単な式では示すことの出来ない、広範な多分散度を有するランダムに枝分かれした化合物である。このため、アルキド樹脂は非常に高い粘度を呈するので、利用できるように粘度を低くするには大量の溶媒を添加しなければならない。

僅か又は非常に少量の溶媒を添加するだけで使用可能となるほど粘度の低いアルキド樹脂が得られる。分子量が非常に大きいにもかかわらず、室温で液体であるアルキド樹脂を生成(prepare)できる。このようなアルキド樹脂は、非常に容易に水中で乳化される。不飽和脂肪酸やその他の自動酸化により乾燥する化合物を連鎖停止剤として使用する場合には、風乾後、十分に固いフィルムが得られる。以上により、この発明が環境的な観点からみて顕著な利点を示すのは当然である。

中央の開始剤分子又は開始剤ポリマは、適切に次のものから構成することが出来る。

- a) 脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は芳香族ジオール
- b) トリオール
- c) テトラオール
- d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール
- e) アンヒドロエンネアヘプタール又はジペンタエリトリール
- f) α-メチルグルコシド等のα-アルキルグルコシド
- g) 一官能性のアルコール
- h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド或いはその誘導体と、上記a)~g)の項のうちのいずれかから選択されたいずれかのアルコールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基とを反応させることにより生成されるアルコキシル化ポリマ

上記a)項において開示されたジオールは、幾つかの異なる種類のものとして出来る。すなわち、以下の式を有する直鎖状のものとして出来る。

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ここで、 $n=2\sim 18$ である。

上記の種類のジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、及び、ポリテトラヒドロフランがある。

また、これらのジオールは、例えば、ジメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、2-プロピル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオール、トリメチルヘキサン-1, 6-ジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及び、ポリプロピレングリコールのように、枝分かれしているものでもよい。(即ち、直鎖状でないものでも単量体でないものでもよい。)

更に、シクロヘキサジメタノール、及び、例えば1, 3-ジオキサシ-5, 5-ジメタノールのようなペンタエリトリールの環状ホルマール等の脂環式ジオールを使用することが出来る。

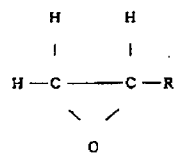
また更に、例えば、1, 4-キシリレングリコール及び1-フェニル-1, 2-エタンジオールのような芳香族ジオールだけでなく、多官能性のフェノール類化合物とアルキレンオキシド又はその誘導体との反応生成物も使用できる。適切なフェノール類化合物の例としては、ビスフェノールA、ヒドロキノン及びレソルシノールがある。


また、例えば、ネオペンチル-ヒドロキシビバレート(ネオペンチ

ルグリコールのヒドロキシビバリン酸エステル)のようなエステル型のジオールも、適切なジオールである。

1, 2-ジオールにかわる物質として、対応する1, 2-エポキシド或いは α -オレフィンオキシドが使用できる。

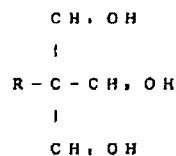
1, 2-エポキシドに対する一般式は、次のように与えられる。



ここで、Rは、H, CH_3 , ..., $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 或いは、 であり、 $n \geq 2$ である。

このような化合物の例として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド及びスチレンオキシドがある。

次項b)に記載されるトリオールは、ジオールと同様に、様々な種類のものから構成されている。一般式は以下である。



ここで、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、 $n \leq 24$ である。

Rは、直鎖型又は分枝型のアルキル部分とすることが出来る。この種のトリオールの例としては、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、3, 5, 5-トリメチル-2,

2-ジヒドロキシメチルヘキサン-1-オールがある。

適切なトリオールの別の種類としては、例えば、グリセロール及び1, 2, 6-ヘキサントリオールのような、第1ヒドロキシル基及び第2ヒドロキシル基の2種類のヒドロキシル基を有するものがある。また、脂環式トリオール及び芳香族トリオール、及び/又は、アルキレンオキシド又はその誘導体との対応するアダクト(付加反応による生成物)を使用することもできる。

上記の項c)に記載のテトラオールには、例えば、ペンタエリトリール、ジトリメチロールプロパン、ジグリセロール、及び、ジトリメチロールエタンを含めることが出来る。また、脂環式テトラオール及び芳香族テトラオールだけでなくアルキレンオキシド又はその誘導体との対応するアダクトを使用することもできる。

この発明により使用される連鎖延長剤は、次のものから適切に構成することが出来る。

- a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
- b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸

この連鎖延長剤は、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-プロピオン酸(ジメチロールプロピオン酸)、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-酪酸、 α , α , α -トリリス(ヒドロキシメチル)-酢酸、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-富馬酸、 α , α -ビス(ヒドロキシ)-プロピオン酸、又は、フェニル環に直接付いた側鎖のヒドロキシル基(フェノール性ヒドロキシル基)を少なくとも2つ有している、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等の α -フェニルカルボン酸から構成することが出来る。

また、上記の種の、ヒドロキシル基の1つ又はそれ以上がヒドロキシアルキル置換されている形のものも、連鎖延長剤として使用することが出来る。

この樹状状高分子は、ある場合には連鎖停止剤を含むこともある。この連鎖停止剤は、以下の項のうちの1つ又はそれ以上からの化合物の中から選択できる。

- a) 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物
- b) 不飽和脂肪酸
- c) 一価の不飽和カルボン酸
- d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ
- e) d)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
- f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物
- g) f)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
- h) 安息香酸及びパラ-tert, ブチル安息香酸等の一価の芳香族カルボン酸
- i) 1-クロロ-2, 3-エポキシプロパン及び1, 4-ジクロロ-2, 3-エポキシブタン等のエピハロヒドリン
- j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1~24個の炭素原子を有する酸のグリシジルエステル
- k) エポキシ化大豆脂肪酸等の、3~24個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のエポキシド

当然のことながら、高分子鎖の末端のヒドロキシル基は、多かれ少なかれ、連鎖停止剤と反応させることが出来る。連鎖停止剤の使用及

び選択において重要な点は、例えば、生成される高分子の所望特性により決まる。

連鎖停止剤の選択は、高分子の特性の調整に関して特に重要である。ある特定の使用分野に対してはある所定の連鎖停止剤を用いるが、それとは別の使用分野については、また別の連鎖停止剤を用いる。

上記 a) 項記載の一面の飽和カルボン酸又は脂肪酸からなる連鎖停止剤は、次の一般式で表される。



ここで、R は、 C_nH_{2n+1} であり、 $n \leq 32$ である。

上記のカルボン酸又は脂肪酸は、直鎖型でも分枝型でもよく、また、酸として、或いは、使用可能な場合は無水物として用いることが出来る。例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、ヘプタン酸、カプリン酸、ベラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、イソステアリン酸、イソノナン酸、及び、2-エチルヘキサノ酸がある。

上記の b) 項によれば、連鎖停止剤は、例えば、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、大豆脂肪酸、アマニ脂肪酸、親水ヒマン脂肪酸、タル油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ひまわり脂肪酸、及び、サフラワ脂肪酸等の、不飽和脂肪酸であってもよい。

また、上記の c) 項によれば、連鎖停止剤として一面の不飽和カルボン酸を使用することも出来る。このような酸の例としては、アクリル酸及びメタクリル酸がある。

上記の d) 項は、連鎖停止剤として、ジイソシアネート及びそのオリゴマを使用することに関するものである。この項に属する化合物と

しては、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-ジシクロヘキシルメタン、1, 5-ジイソシアネート-ナフタレン、1, 4-フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキレンジイソシアネート、1-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアネートメチル-シクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアネートベンゼン、及び、1, 4-ジイソシアネートベンゼンを例示することが出来る。

更に、e) 項によれば、上記の d) 項の構成成分を用いて生成した反応生成物から生成されたアダクトを連鎖停止剤として使用できる。この種の連鎖停止剤は、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、及び、アルコキシ化トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールのそれぞれに対応するアクリレートとのアダクトがある。別の例としては、トリメチロールプロパンジアリルエーテル及びペンタエリトリールトリアリルエーテル等のヒドロキシ置換されたアリルエーテルとのアダクトがある。

また、上記 f) 項に開示されているような、多価カルボン酸及び／又は対応する無水物も、連鎖停止剤として適しており、その例としては、無水マレイン酸、フマル酸、無水オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、順酐酸、及び、トリメリット酸無水物を挙げる事が出来る。

上記 g) 項によれば、f) 項の構成成分を用いて生成した反応生成物から生成されたアダクトを、連鎖停止剤として使用することが出来る。その例としては、とりわけ、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリトリールトリアリルエーテル及びグリセロールモノアリルエーテルのアダクト等の、ヒドロキシ置換されたアリルエーテルのアダクトがある。

上記 i) 項に開示されているようなエビハロヒドリンは、連鎖停止剤として適切に使用可能である。従って、エポキシ官能樹状高分子を生成することが出来る。

上記 j) 項によれば、1~24 個の炭素原子を有する酸であって一面カルボン酸又は脂肪酸である酸のグリシジルエステルが、連鎖停止剤として使用できる。化合物の例として、1, 2-エポキシ-3-アリルオキシプロパン、1-アリルオキシ-2, 3-エポキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、及び、1-グリシジルオキシ-2-エチルヘキサノ酸のような化合物もある。

また、エポキシ官能アンドリマは、例えば、脂肪酸の不飽和部分のような、停止反応後の dendrimer に含まれている不飽和部分をエポキシ化することにより生成出来る。また、ビスフェノール A のグリシジルエーテル及びそのオリゴマのようなエポキシ化合物のアダクトを使用することも出来る。

また、この発明は、上記した樹状高分子の生成プロセスも含んでいる。このプロセスは、1つ又はそれ以上のヒドロキシル基を持つ、開始剤分子或いは開始剤ポリマを、0~300℃の温度、例えば 50~280℃、好ましくは 100~250℃の温度で、1つのカルボキ

シル基と少なくとも 2つのヒドロキシル基又はヒドロキシアリル置換されたヒドロキシル基とを有する連鎖延長剤と反応させることを特徴とするものである。その後、得られた反応生成物を、連鎖停止剤と反応させることも出来る。

開始剤分子又は開始剤ポリマに起因するヒドロキシル基のモル当たりの、使用される連鎖延長剤のモル数に関するモル比は、1:1 から 2000:1 の範囲、好ましくは 1:1 から 1100:1 の範囲から適切に求めることが出来る。ある場合に、この比は 1:1 から 500:1 の範囲であり、例えば、1:1 から 100:1 の範囲である。

この反応中に生成する水は、連続的に除去することが望ましい。適切な方法としては、例えば、反応容器への不活性ガスの注入、減圧蒸留、共沸蒸留等がある。

この反応は、触媒を全く使用せずに行うことが出来る。しかし、多くの場合、通常のエステル化触媒が使用される。また、それは次のものの中から適切に選択される。

- a) ナフタレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、或いは、燐酸等のブレンステッド酸
- b) BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等のルイス酸
- c) テトラブチルチタネートのようなチタネート
- d) 亜鉛粉末或いは有機亜鉛化合物
- e) 銅粉末或いは有機銅化合物

この最初のステップは、酸触媒の存在下で行うことが好ましい。従って、必要であれば、得られた生成物を連鎖停止剤と反応させる前に中和してもよい。

この発明によるプロセスに使用する連鎖延長剤及び開始剤分子又はポリマは、上記したとおりである。

この発明によるプロセスに使用可能な連鎖停止剤も、上記したとおりである。

この発明によるプロセスの好ましい実施例において、開始剤分子としては、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジペンタエリトリール、ペンタエリトリール、アルコキシ化ペンタエリトリール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アルコキシ化トリメチロールプロパン、グリセロール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1, 3-ジオキサソール、5-ジメタノール等がある。この好ましい実施例における連鎖延長剤としては、ジメチロールプロピオン酸、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-酪酸、 α , α -トリス(ヒドロキシメチル)酢酸、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)-吉草酸、 α , α -ビス(ヒドロキシ)プロピオン酸、又は、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等がある。

この発明によるプロセスの特に好ましい実施例においては、開始剤分子としては、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、エトキシ化ペンタエリトリール、ペンタエリトリール、又は、グリセロールがあり、また、連鎖延長剤としてはジメチロールプロピオン酸がある。

また、この発明は、上記による樹枝状高分子を、アルキド樹脂、アルキド樹脂エマルジョン、脂肪ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム及びエラストマ、紫外光(UV)及び赤外光(IR)又は電子線(EB)により硬化を行う系等の放射線硬化系用のバインダ、塗料

用材料、接着剤、合成潤滑油、マイクロリトグラフ用塗料、粉末系用のバインダ、アミノ樹脂、ガラス又はアラミド又はカーボン/グラファイト繊維で強化された複合材料、及び、ユリアーホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂又はフェノールホルムアルデヒド樹脂を基材とした成形材料等の応用分野において、その構成成分として使用することに関するものである。

更に、この発明を以下の実施例を参照して説明する。これらの例のうち、例1〜例12及び例15〜例52は、この発明の範囲内における種々の樹枝状生成物の生成及び評価に関するものであるが、例13及び例14は、この発明の範囲外である従来生成物に関する比較実験である。

実施例により以下のことを示す。

例1〜例7、例27〜例30、及び例48： 種々の開始剤分子とジメチロールプロピオン酸とに基づくポリエステル生成である。

例8〜例12、例31〜例34、例42及び例49： 上記例により生成されたポリエステルと不飽和脂肪酸とに基づくアルキド樹脂の生成である。

例13及び例14： 従来のアルキド樹脂の生成である。これらの例は比較実験であり、発明の範囲外である。

例15、例17、例22〜例23、例25〜例28、例43及び例47： 上記例による生成物を配合して作ったラッカとその評価である。

例16、例18、例37及び例38： 上記例により生成されたポリエステルを、カプリン酸とカプリル酸の混合物を用いて官能化したものである。

例19： 例20及び例21で使用することを目的とした中間生成物の生成である。

例20及び例21： とりわけ例19により生成した中間生成物に基づく不飽和ポリエステルの生成である。

例24、例39及び例40： 上記例により生成された生成物に基づくアクリレートの生成である。

例35及び例36： 例28及び例30により生成されたアルキド樹脂に基づくアルキド樹脂エマルジョンの調製である。

例41及び例50： 例37及び例49による生成物に基づくエポキシ樹脂の生成である。

例51： 9段階(generation)樹枝状ポリエステルの生成及び構造特性決定である。構造特性はマルクーホウインク定数により示す。

例52： ポリウレタン分散体の調製である。

上記例に関する評価結果は、以下の表1〜表7に示す。

表1は、例1〜例7における結果を示す。

表2は、例8〜例14における結果を示す。

表3は、例20と例21における結果を示す。

表4は、例22と例23における結果を示す。

表5は、例24における結果を示す。

表6は、例39〜例40における結果を示す。

表7は、例31〜例38における結果を示す。

また、この発明について添付の図1及び図2により以下のことを図示する。

図1は、ジトリメチロールプロパンからなる開始剤分子とジメチロ

ールプロピオン酸からなる連鎖延長剤とを反応させて1, 5段階デンドリマが生成される様子を概略的に示すものである。この後、最終反応ステップにおいてラウリン酸からなる連鎖停止剤を加える。最初のステップは、触媒としてメタンスルホン酸を使用して行う。

図2は、4つのヒドロキシ基Aを有する開始剤分子と2つのヒドロキシ基A及び1つのカルボキシ基Bを有する連鎖延長剤とを反応させて生成した2段階デンドリマの様子を概略的に示すものである。勿論、この反応は更に継続可能であるため、分子鎖を更により多く枝分かれさせることが出来る。

例 1

四頸の反応フラスコにスターラ、アルゴン用の入口、温度計及び水分離用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオン酸を、0.12モルのパラトルエンスルホン酸と共に加えた。その後、温度を140℃に上げ、アルゴン流を反応フラスコ内を通して、生成した反応水が除去されるようにした。2時間後、8.0モルのラウリン酸を入れて、更に2時間反応を継続させた。

得られたポリエステルは、23℃において10Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 2

ラウリン酸を8.0モルではなく4.0モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1037Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 3

ラウリン酸を8.0モルではなく12.0モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1.5Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 4

ジメチロールプロピオン酸を8.0モルではなく4.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく5.33モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において3.9Pasであ

ンスルホン酸を中和するために8.6gのCa(OH)₂を加えた。15分後、10.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を230℃に上げて、酸価が4.5mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	1160 mPas
ガードナー色数	5
ヒドロキシル価	21 mgKOH/g
分子量 M _n	3910 g/mole
分子量 M _w	6780 g/mole
M _w /M _n = H	1.7

例 5

10.0モルの大豆脂肪酸の代わりに8.0モルの大豆脂肪酸と2.0モルの安息香酸とを投入するとし、例8の方法を繰り返した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	2950 mPas
ガードナー色数	6
ヒドロキシル価	32 mgKOH/g
酸価	2.8 mgKOH/g

例 10

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、温度計及び水分離

った。その他の性質は表1に示す。

例 5

ジメチロールプロピオン酸を8.0モルではなく4.0モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において0.73Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 6

ジメチロールプロピオン酸を8.0モルではなく12.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく10.67モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において18.4Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 7

ジメチロールプロピオン酸を8.0モルではなく12.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく16.0モルにかえて投入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において2.8Pasであった。その他の性質は表1に示す。

例 8

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、温度計及び水分離用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオン酸を、10.7gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15mmHgの減圧状態にしてから、メタ

用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、4.0モルのジメチロールプロピオン酸を、5.4gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15mmHgの減圧状態にしてから、メタンスルホン酸を中和するために4.3gのCa(OH)₂を加えた。15分後、7.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を230℃に上げて、酸価が4.7mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	620 mPas
ガードナー色数	5

例 11

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、温度計及び水分離用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、12.0モルのジメチロールプロピオン酸を、16.0gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15mmHgの減圧状態にしてから、メタンスルホン酸を中和するために12.9gのCa(OH)₂を加えた。15分後、13.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。星

度を230℃に上げて、酸価が5.4 mg KOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15 mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	2060 mPas
ガードナー色数	5

例12

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、温度計及び水分用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、9.0モルのジメチロールプロピオン酸を、12.0gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15 mmHgの減圧状態にしてから、メタンスルホン酸を中和するために9.7gのCa(OH)₂を加えた。15分後、10.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を230℃に上げて、酸価が7.3 mg KOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15 mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	1180 mPas
ガードナー色数	6

例13 (比較実験)

投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。その後、温度を240℃に上げ、酸価が6.1 mg KOH/gになるまでそのまま保持した。

得られた従来のアルキド樹脂をホワイトスピリットで希釈したところ、以下の性質を示した。

不揮発分	62.5 %
粘度(23℃)	2880 mPas
ガードナー色数	6

表2に示す例11の結果と例14の結果を比較すると明らかなように、この発明によるアルキド樹脂(例11)は、硬化が速く進み、乾燥時間が短いという性質を呈している。

例15

次に示す乾燥剤を、例8～例14による生成物に混合した。

ジルコニウム塩	0.25%
コバルト塩	0.06%
カルシウム塩	0.05%

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる100%の金属分を基にして算出した。

更に、0.30%の量の皮張り防止剤(エクスキン(Exskin) 2:オランダ国、セルフ・ベー・フェー社(Servo B. V.)製)を加えた。

このようにして調製したラッカをガラスパネルに塗布した。

温度23±2℃及び相対湿度50±5%にて乾燥を行い、5時間後、8時間後、及び24時間後の硬さを、ケーニッヒ線り子(König Pendulum)を用いて記録した。膜厚は、45±5 μm(乾

四頸の反応フラスコにスターラ、温度計、窒素用の入口及び生成した反応水の分離のための水用トラップ(ディーン・スターク(Dean-Stark)装置)が設けられた冷却器を取り付け、これに、841.7gのイソフタル酸、116.3gのペンタエリトリール、551.1gの大豆脂肪酸、及び3重量%のキシレンを投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を90分間で230℃に上げて、酸価が5.0 mg KOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15 mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた従来のアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	1900 mPas
ガードナー色数	4
ヒドロキシル価	42 mg KOH/g

表2に示す例8の結果と例13の結果を比較すると明らかなように、この発明によるアルキド樹脂(例8)は、硬化が速く進み、乾燥時間が短いという性質を呈している。

例14 (比較実験)

四頸の反応フラスコにスターラ、温度計、窒素用の入口及び反応水の分離のための水用トラップ(ディーン・スターク装置)が設けられた冷却器を取り付け、これに、841.7gの大豆油、207.6gのペンタエリトリール及び0.015%のリサーチを投入した。温度を240℃に上げて、1部の反応混合物が3部のメタノールに対して完全に溶けるまでそのまま保持した。次いで、温度を170℃に下げ、351.3gのo-フタル酸無水物を3重量%のキシレンと共に

乾燥)であった。

乾燥時間は、所購ベクターコーレコグダ(Beck-Koiller Recorder)を用いて測定した。膜厚は、35±5 μm(乾燥時)であった。

それらの結果を表2に示す。

例16

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、温度計及び水分用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を120℃に上げて、12.0モルのジメチロールプロピオン酸を、18.0gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15 mmHgの減圧状態にしてから、メタンスルホン酸を中和するために12.9gのCa(OH)₂を加えた。15分後、カプリル酸とカプリン酸の混合物9.0モルを3重量%のキシレンと共に投入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を210℃に上げて、酸価が3.2 mg KOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15 mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	68800 mPas
ガードナー色数	3~4
ヒドロキシル価	127 mg KOH/g

例17

例16により生成したアルキド樹脂を、ヘキサメトキシメチルメラ

ミン樹脂と、これらの生成物が乾燥したものであるとして計算した70:30(アルキド樹脂:メラミン樹脂)の重量比で混合した。この混合物を、キシレン/イソブタノール(重量比80:20)で希釈して不揮発分を80%とし、p-トルエンスルホン酸を硬化触媒として加えた。

このようにして調製したラッカは、23℃にて580mPa.sの粘度を有していた。

このラッカを、膜厚を $35 \pm 5 \mu\text{m}$ (乾燥時)にしてガラスパネル上に塗布し、160℃にて、10分間、20分間、及び、30分間硬化させた。膜の硬さは、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 及び相対湿度 $50 \pm 5\%$ の条件下でケーニッヒ振り子を使用して求めた。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間(160℃) 振り子硬さ(ケーニッヒ秒)

10	67
20	70
30	70

例18

装入するカプリル酸及びカプリン酸の混合物を9.0モルではなく13.0モルにかえた他は例16による方法と同じ方法を用いて、合成潤滑油を調製した。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	99.8%
粘度(23℃)	9400 mPa.s
酸価	2.8 mg KOH/g

ジアルキルエーテルマレエートを8.0モルではなく9.0モルにかえて添加するとし、例20の方法を繰り返した。

得られた物質の特性を表3に示す。

例22

例20による樹脂1.5gを以下に示す量の開始剤と混合した。
コバルトオクトエート(ブチルアセテート中8%):

0.06540g

N,N-ジメチルアニリン(ブチルアセテート中10%):

0.00230g

ベンゾイルペルオキシド(ブチルアセテート中10%):

0.01980g

tert.ブチルペルベンゾエート(ブチルアセテート中50%):

0.03480g

ヒドロキノン(ブチルアセテート中2.5%):

0.00028g

得られたラッカを、 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ (乾燥時)の膜厚でガラスパネル上に塗布した。この層を、室温における蒸発分離時間10分経過後、80℃で20分間、30分間、40分間、50分間及び60分間硬化させた。膜の硬さは、ケーニッヒ振り子を用いて測定した。

得られた特性を表4に示す。

例23

例21による樹脂を1.5g使用するとし、例22の方法を繰り返した。

得られた特性を表4に示す。

例24

ヒドロキノン 44 mg KOH/g

例19

三頸の反応フラスコに、1.0モルのトリメチロールプロパンジアリルエーテルと2.5モルの無水マレイン酸と触媒として適量のp-トルエンスルホン酸とを装入し、1.5リットルのトルエンに溶解させた。攪拌しアルゴンバージ(argon purge)しながら温度を70℃に上げて、15時間反応を継続させた。次いで、反応混合物を繰り返し蒸留水で洗浄し、過剰な無水マレイン酸を除去した。次いで、MgSO₄で乾燥させた。生成した中間生成物は以下の例20及び例21にて使用する。

例20

四頸の反応フラスコにスターラ、アルゴン用の入口、温度計及び水分離用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを装入した。温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオン酸を、16.0gのメタンスルホン酸と共に加えた。その後、温度を140℃に上げ、生成した反応水を除去するためにアルゴン流を反応フラスコ内に通した。2時間後、3.0モルのラウリン酸を入れた。その後、更に2時間反応を継続させてから、温度を120℃に下げ、30分間12mmHgの減圧状態にした。触媒として適量のヒドロキノンと例19によるトリメチロールプロパンジアリルエーテルマレエート6.0モルとを装入した。反応を8時間継続させた後、樹脂を冷却した。

得られた物質の特性を表3に示す。

例21

ラウリン酸を装入せず、かつ、例19によるトリメチロールプロパ

四頸の反応フラスコにスターラ、ガス/空気用の入口、温度計及び水分トラップ(ディーン・スターク装置)が設けられた冷却器を取り付け、これに、0.25モルのジトリメチロールプロパンを装入した。温度を120℃に上げて、3.0モルのジメチロールプロピオン酸を、4.0gのメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げ、生成した反応水を除去するためにアルゴン流を反応フラスコ内に通した。2時間反応させた後、温度を115℃に下げ、アルゴンを空気で置換した。次に5.0モルのアクリル酸、770.0gのトルエン、1.1gのメチルヒドロキノン及び0.11gのニトロベンゼンを装入し、温度を上げて運搬した。生成した反応水は、共沸蒸留により除去された。反応混合物は、20時間後、理論量の反応水を蒸めたのち、室温まで冷却した。

室温にされた反応混合物は、得られたアクリレートオリゴマの精製を行うために、溶剤としてトルエンを使用してシリカゲルと酸化アルミニウムとを充填したカラムに通した。

最後に、生成物中に少量の空気流を通しながら減圧下でトルエンを蒸発させた。

例25

例24によるアクリレートオリゴマを、単独のバインダとして、また、トリプロピレングリコールジアクリレートとの50:50(重量比)混合物として、それぞれ紫外線硬化させた。3%の量の光開始剤(アーガキュア(Irgacure)184:スイス国、チバ・ガイザー社(Ciba-Geigy)製)を加えた。得られたラッカを、膜厚 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ (乾燥時)でガラスパネル上に塗布し、12.4m/分のベルト速度にて2つのUVランプを使用して紫外線硬化させた。

膜の硬さはケーニッヒ振子を用いて測定した。

得られた特性を表5に示す。

例26

例2によるポリエステルを、脂環式ジエポキシ樹脂（サイラキュア（Cyracure）UVR 6100、米国：ユニオン・カーバイド社（Union Carbide）製）と35：65の重量比で混合した。硬化触媒として、加熱したロードニウム塩を3部加えた。

得られたラックを、膜厚 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ でガラスパネルに塗布し、120℃にて10分間硬化させた。膜の硬さをケーニッヒ振子を用いて測定したところ、216ケーニッヒ秒であった。

例27

四頸の反応フラスコにスターラ、圧力計、冷却器及び受け器を取り付け、これに、0.85モル（308.9g）のポリオールPP50（エトキシ化ペンタエリトリール、スウェーデン国、ペルストルプ・ポリオールズ社（Perstorp Polyols）製）と、0.005モル（0.46g）の硫酸を投入した。温度を140℃に上げて、3.42モル（460.5g）のジメチロールプロピオン酸を10分間で加えた。投入したジメチロールプロピオン酸が完全に溶解して透明溶液となった時、30～40mmHgに減圧し、攪拌しながら、酸価が7.0mg KOH/gになるまで反応を4時間継続させた。次に、この反応混合物に、5.84モル（921.0g）のジメチロールプロピオン酸と0.010モル（0.92g）の硫酸を15分間で加えた。透明溶液が得られた時、30～40mmHgの減圧状態にした。次いで、攪拌しながら反応を更に3時間継続させた。その後測定した酸価は10.2mg KOH/gであった。

攪拌しながら反応を1時間継続させた。その後、測定した酸価は28.0mg KOH/gであった。次に、この反応混合物に、9.6モル（1296.0g）のジメチロールプロピオン酸と0.03モル（2.7g）の硫酸を20分間で加えた。投入したジメチロールプロピオン酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、30～40mmHgの減圧状態にした。その後、反応を更に2時間継続させ、最終的に23.5mg KOH/gの酸価を得た。

生成したポリエステルのヒドロキシル値は468mg KOH/gであり、ヒドロキシル値の理論値462mg KOH/gにはほぼ一致した。

例30

例27と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例27によるポリエステル200.0gと、245.6g（1.82モル）のジメチロールプロピオン酸と、0.24g（0.003モル）の硫酸とを投入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、30～40mmHgの減圧状態にした。反応を3時間継続させた。その後、測定した酸価は6.7mg KOH/gであった。次に、この反応混合物に、491.4g（3.65モル）のジメチロールプロピオン酸と0.48g（0.006モル）の硫酸を加えた。投入したジメチロールプロピオン酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、30～40mmHgの減圧状態にした。攪拌しながら反応を更に7時間継続させ、最終的に7.8mg KOH/gの酸価を得た。

例31

例27と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例27によるポリエステル400.0gと、938.0g（3.29モル）のタル油脂肪酸と、0.30g（0.004モル）のCa(OH)₂を

生成したポリエステルのヒドロキシル値は498mg KOH/gであり、ヒドロキシル値の理論値501mg KOH/gにはほぼ一致した。

例28

例27と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、0.40モル（144.6g）のポリオールPP50（エトキシ化ペンタエリトリール、スウェーデン国、ペルストルプ・ポリオールズ社製）と、3.21モル（432.0g）のジメチロールプロピオン酸と、0.005モル（0.45g）の硫酸とを投入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、30～40mmHgの減圧状態にした。攪拌しながら反応を3時間継続させた。その後、測定した酸価は7.1mg KOH/gであった。次に、この反応混合物に、8.01モル（1080.0g）のジメチロールプロピオン酸と0.01モル（1.08g）の硫酸を15分間で加えた。投入したジメチロールプロピオン酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、30～40mmHgの減圧状態にした。その後、攪拌しながら反応を更に4時間継続させ、最終的に10.9mg KOH/gの酸価を得た。

生成したポリエステルのヒドロキシル値は488mg KOH/gであり、ヒドロキシル値の理論値488mg KOH/gにはほぼ一致した。

例29

例27と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、0.05モル（18.1g）のポリオールPP50（エトキシ化ペンタエリトリール、スウェーデン国、ペルストルプ・ポリオールズ社製）と、3.0モル（405.0g）のジメチロールプロピオン酸と、0.009モル（0.84g）の硫酸とを投入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、30～40mmHgの減圧状態にした。

投入した。温度を130℃に上げた後、更に0.30gのCa(OH)₂を加えた。その後、温度を230℃に上げ、30～40mmHgの減圧状態にした。3時間反応させた後、1.0gの量のエステル化触媒（ファスカット（Fascat）4100：オランダ国、アトケム社（Atchem）製）を加えた。次に、攪拌しながら30～40mmHgの減圧状態で、反応を更に1時間継続させた。その後、測定した酸価は8.2mg KOH/gであった。最後に、懸濁粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で濾過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度（23℃）	1800 mPas
ガードナー色数	5～6

例32

例27と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例28によるポリエステル220.0gと、500.4g（1.78モル）のタル油脂肪酸とを投入した。温度を140℃に上げた後、1.0gの量のCa(OH)₂を加えた。その後、30～40mmHgの減圧状態にし、温度を230℃に上げた。攪拌しながら反応を7時間継続させた。その後、測定した酸価は9.4mg KOH/gであった。最後に、懸濁粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で濾過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度（23℃）	14000 mPas

このアルキド樹脂をエタノールに溶解させたものは以下の性質を示

した。

不揮発分	85 %
粘度(23℃)	1240 mPas
ガードナー色数	5~9

例3.3

例2.7と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例2.9によるポリエステル220.0gと、492.0g(1.73モル)のタル油脂肪酸とを装入した。温度を140℃に上げた後、1.0gの量のCa(OH)₂を加えた。その後、30~40mmHgの減圧状態にし、温度を230℃に上げた。攪拌しながら反応を10時間継続させた。その後、測定した酸価は9.5mg KOH/gであった。最後に、懸濁粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	43500 mPas

このアルキド樹脂をエタノールに溶解させたものは以下の性質を示した。

不揮発分	85 %
粘度(23℃)	3000 mPas
ガードナー色数	5~6

例3.4

例2.7と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例3.0によるポリエステル300.0gと、675.7g(2.37モル)のタル油脂肪酸と、0.5gのエステル化触媒(ファスカット4100

不揮発分	50 %
平均粒度	0.37 μm

例3.5

例3.5に記載の方法と同じ方法で例3.0によるアルキド樹脂を乳化させた。ただし、以下の2点を改めた。

- a) HLB値が17.2である乳化剤を使用した。
- b) 8.0gの乳化剤を192.0gの水に溶解させた。

得られたアルキド樹脂エマルションは以下の性質を示した。

不揮発分	50 %
平均粒度	0.41 μm

例3.7

四頸の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、冷却器及び水用トラップ(ディーンスターク装置)を取り付け、これに、例2.8によるポリエステル211.8gと、カブリン酸及びカプリル酸の混合物139.4g(0.94モル)と、0.21g(0.003モル)のCa(OH)₂と、3.0gのキシレンを装入した。温度を2時間で200℃に上げた。攪拌しながら反応を6時間継続させた。その後、測定された酸価は9.9mg KOH/gであった。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	91 %
粘度(23℃)	33600 mPas
ヒドロキシル値	165 mg KOH/g
ヒドロキシル値(理論値)	158 mg KOH/g

例3.8

例3.7と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例2.7

：オランダ国、アトケム社製)と、0.2gのCa(OH)₂を装入した。温度を170℃に上げた後、更に0.1gのCa(OH)₂を加えた。その後、30~40mmHgの減圧状態にして温度を230℃に上げた。攪拌しながら反応を2時間継続させた。その後、測定した酸価は11.2mg KOH/gであった。最後に、懸濁粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(100℃)	620 mPas
ガードナー色数	5~6

例3.5

例2.9によるアルキド樹脂を水中に乳化させてアルキド樹脂エマルションを調製した。この乳化は、微粒流動化装置(micro-fluidizer)を用いて行った。

外部水槽に接続された、2つのフランジが付いた容器に、例2.9によるアルキド樹脂200.0gを装入した。この容器にてアルキド樹脂を60℃に加熱した。18.0のHLB値を有する12.0gのノニルフェノール乳化剤を60℃にて188.0gの水に溶解させた。この水/乳化剤溶液を、高速の溶解機を用いて激しく攪拌しながら上記のアルキド樹脂に加えた。このようにして生成したエマルションを、60℃、2000rpmにて5分間攪拌した。更に粘度を小さくして安定なエマルションを生成するために、これを80℃に加熱し、温度を80℃に保持したまま微粒流動化装置を6分間通過(12回通過)するようにした。

得られたアルキド樹脂エマルションは以下の性質を示した。

によるポリエステル450.0gと、カブリン酸及びカプリル酸の混合物242.0g(1.64モル)と、0.45g(0.005モル)のCa(OH)₂と、21.0gのキシレンを装入した。温度を1時間で200℃に上げた。酸価が8.3mg KOH/gになるまで200℃にて反応を継続させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	92 %
粘度(23℃)	25200 mPas
ヒドロキシル値	215 mg KOH/g
ヒドロキシル値(理論値)	208 mg KOH/g

例3.9

三頸の反応フラスコに、チフロン(登録商標)のライニングが施されたマグネティックスターラ、空気用の入口、冷却器及び水用トラップ(ディーンスターク装置)を取り付け、これに、例3.7による生成物100.0gと、24.5g(0.34モル)のアクリル酸と、150mlのトルエンと、100.0mgのメチルヒドロキノンと、30.0mgのニトロベンゼンと、1.0gのメタンスルホン酸とを装入した。反応混合物を135℃に加熱し、2時間還流した。次いで、20.0g(0.28モル)のアクリル酸と1.0gのメタンスルホン酸を加えて、135℃にて反応を更に4時間継続させた。次に、反応混合物を室温まで冷却して、5%のNaOH水溶液(≈250ml)を用いてpH7に中和した。得られた混合物は2相に分離しており、水相中の過剰のアクリル酸をアクリル酸ナトリウムとして除去した。

更に250mlのトルエンを装入して、この溶液を蒸留水(3×150ml)で洗浄した後、20.0gの活性炭と10.0gの濾過助

剤(セライト)を添加した。この混合物を80℃に加熱し、30分後に加圧下で濾過した。最後に、生成物/トルエン混合液に20.0mgのメチルヒドロキノンを加え、その後、生成物に少量の空気流を通して溶立しながら40~50℃、20mmHgにてトルエンを蒸発させた。

得られたポリエステルアクリレートは以下の性質を示した。

不揮発分	99 %
粘度(23℃)	52000 mPa s
酸価	5.4 mg KOH/g

例4.0

例3.9と同様のものを取り付けた三頸の反応フラスコに、例3.8による生成物200.0gと、100.8g(1.4モル)のアクリル酸と、500mlのトルエンと、400.0mgのメチルヒドロキノンと、50.0mgのエトペンゼンと、3.0gのメタンスルホン酸とを投入した。この反応混合物を130℃に加熱し、5時間運流した。その後、これを室温まで冷却して、5%のNaOH水溶液(≈250ml)を用いてpH7に中和した。得られた混合物は2相に分層しており、水相中の過剰のアクリル酸をアクリル酸ナトリウムとして除去した。次いで、溶液を蒸留水(3×400ml)で洗浄した後、50.0gの活性炭と50.0gの濾過助剤(セライト)を添加した。この混合物を80℃に加熱し、30分後に加圧下で濾過した。最後に、生成物/トルエン混合液に40.0mgのメチルヒドロキノンを加え、その後、生成物に少量の空気流を通して溶立しながら40~50℃、20mmHgにてトルエンを蒸発させた。

得られたポリエステルアクリレートは以下の性質を示した。

20mmHgにてアセトンの蒸留を行った。

得られたポリエステルエポキシ樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	98 %
粘度(23℃)	14000~15000 mPa s
エポキシ当量(EW値)	935

EW値が935であるということは、ほぼ3分の1のヒドロキシル基がエポキシ基に変化したことを表している。

例4.2

例3.7と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例2.7によるポリエステル200.0gと、259.8g(0.92モル)のタル油脂肪酸と、0.28gのCa(OH)₂を投入した。温度を2時間で210℃に上げ、反応を3時間継続させた。その後、測定した酸価は21.2mg KOH/gであった。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度(23℃)	2000 mPa s
ガードナー色数	6

例4.3

例3.7による生成物を70.6gと、16.5gのヘキサメトキシメチルメラミン樹脂(不揮発分97.2%)と、9.0gのキシレンと、3.9gのイソブタノールと、0.84gのパラトルエンスルホン酸(エタノール中50%)とを混合した。

得られたラックは以下の性質を示した。

不揮発分	80 %
粘度(23℃)	1780 mPa s

不揮発分	98 %
粘度(23℃)	16600 mPa s
酸価	3.8 mg KOH/g

例4.1

ポリエステルエポキシ樹脂を2ステップで生成した。

ステップ1— スターラと冷却器を取り付けた四頸の反応フラスコに、例3.8による生成物200.0gと、200mlのトルエンと、0.2g(0.002モル)の硫酸とを投入した。温度を上げて運流した(≈110℃)後、68.8g(0.74モル)の1-クロロ-2,3-エポキシプロパンを30分間で添加した。次に、この反応混合物を8時間運流した後、更に2.0gの量の硫酸を加えた。次に、溶液を更に8時間運流してから、これを50℃に冷却した。次いで、1.0gの量のBF₃のエチルエーテル溶液(50%BF₃)を加えて温度を約110℃に上げた。反応溶液を2時間運流してから、室温まで冷却した。

ガスクロマトグラフィ分析によれば、未反応の1-クロロ-2,3-エポキシプロパンは0.1%未満であり、従って、中間体ポリエチルハロヒドリンを得たものと推定した。

ステップ2— 上記ステップ1の反応混合物を50℃に加熱し、118.3g(0.41モル)のNa₂SiO₃・9H₂Oを加えた。運流するために温度を上げ(≈90℃)、反応混合物を4時間運流させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、懸濁粒子を除去するため加圧下で濾過した。

トルエンと水を50℃、20mmHgにて蒸発させた。次いで、アセトンを加え、得られた溶液をもう一度加圧下で濾過した後、50℃、

このラックを濾過した後、40±5μm(乾燥時)の膜厚でガラスパネルに塗布し、160℃にて10分、20分、及び30分間硬化させた。膜の硬さは、温度23±2℃及び相対湿度50±5%の条件下でケーニッヒ振り子を用いて測定した。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間(160℃) 振り子硬さ(ケーニッヒ秒)

10	87
20	87
30	80

例4.4

以下の配合を有する酸硬化ラックを調製した。

例4.2によるアルキド樹脂	28.22g
ユリア樹脂(不揮発分 74%)	15.04g [*]
メラミン樹脂(不揮発分 95%)	2.24g ^{**}
エタノール	4.57g
ニトロセルロース(不揮発分 26%)	17.57g ^{**}
メトキシプロパノール	8.81g
ブチルアセテート	13.83g
p-トルエンスルホン酸(エタノール中 20%)	5.56g

*1 ダイノミン(Dynomin) UI21B:
ノルウェー国、ダイノ・シアナミド コー・エス社
(Dyno Cyanamid K. S.)製

*2 ダイノミン MB98:

ノルウェー国、ディノ・シアナミド コー・エス社製

* 3 VF-1/2:

スウェーデン国、ノーベル・ケミ アー・ベ社

(Nobel Kemi AB) 製

得られたラッカは以下の性質を示した。

不揮発分 51.9 %

粘度(23℃、フォードカップ no. 4) 28 秒

このラッカを、 $40 \pm 5 \mu\text{m}$ (乾燥時) の膜厚でガラスパネルに塗布し、23℃及び60℃にて硬化させた。膜の硬さは、温度 23 ± 2 ℃及び相対湿度 $50 \pm 5\%$ の条件下でケーニツと振り子を用いて測定した。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間(23℃) 振り子硬さ(ケーニツと秒)

30	11
60	17
120	24
240	31
硬化時間(60℃)	振り子硬さ(ケーニツと秒)

5	36
10	42
15	45
20	48
25	49

ネルに塗布した。

乾燥時間は、乾燥中、指触法を用いて測定した。

結果を表7に示す。

例4.7

例3.9及び例4.0によるポリエステルアクリレートベースにした、下記の配合を有する紫外線硬化ラッカを調製した。

例3.9又は例4.0によるポリエステルアクリレート

	50.0 g
トリプロピレングリコールジアクリレート	25.0 g
ポリオール TP 30 トリアクリレート	25.0 g ^{*)}
光開始剤	4.0 g ^{*)}

*1 ポリオール TP 30 (エトキシ化トリメチロールプロパン: スウェーデン国、ペルストルプ・ポリオールズ社製) とアクリル酸とから生成した三官能性アクリルモノマ。このモノマは、公知のアクリル化方法により生成出来る。

* 2 ダロキュア (Darcocur) 1173:

ドイツ連邦共和国、フィルム・エー・メルック社

(Firma E. Merck) 製

例3.9によるポリエステルアクリレートベースにしたラッカは480 mPasの粘度を有しており、また、例4.0によるポリエステルアクリレートベースにした対応するラッカの粘度は330 mPasであった。双方の粘度はともに23℃にて測定した。

これらのラッカを、 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ (乾燥時) の膜厚でガラスパネルとスチールパネルに塗布し、紫外線硬化させた。

紫外線硬化は、20 m/分のベルト速度を有し、80 ワット/cm

例4.5

例3.1〜例3.4による生成物に、以下の乾燥剤を混合した。

ジルコニウム塩 0.25 %

コバルト塩 0.03 %

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる100%の金属分を基にして算出した。

更に、0.30 %の量の皮張り防止剤(エクスケン2: オランダ国、セルフ・ペー・フェー社製)を加えた。

このようにして調製したラッカを、 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ の膜厚でガラスパネルに塗布した。

乾燥時間は、乾燥中、指触法を用いて測定した。

結果を表7に示す。

例4.6

例3.5及び例3.8によるアルキド樹脂エマルションに、以下の水性乾燥剤を混合した。

ジルコニウム塩 0.25 %^{*}コバルト塩 0.20 %^{*}

* セルボレン・ウェブ (Serboresyn Web):

オランダ国、セルフ・デルデン・ペー・フェー社

(Servo Delden B. V.) 製

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる100%の金属分を基にして算出した。

更に、0.30 %の量の皮張り防止剤(エクスケン2: オランダ国、セルフ・ペー・フェー社製)を加えた。

このようにして調製したラッカを、 $40 \pm 5 \mu\text{m}$ の膜厚でガラスパ

の中圧石英水銀灯からなる照射源を有する、イギリス国、ウォレンス・ナイト社 (Wallance Knight) 製のラブキュア・ユニット (Labcure Unit) LC8を用いて行った。

その結果を表8に示す。

例4.8

例3.9と同様のものを取り付けた三頸の反応フラスコに、87.0 g (0.50 モル) のトリメチロールプロパンと、20.0 g のキシレンと、0.67 g のエステル化触媒 (ファスカット4100: オランダ国、アトケム社製) とを投入した。温度を160℃に上げ、803.0 g (4.50 モル) のジメチロールプロピオン酸を30分間で加えた。次いで、温度を190℃に上げて、反応を7時間継続させた。その後、測定した酸価は50.2 mg KOH/g であった。

得られたポリエステルのヒドロキシル価は557 mg KOH/g であり、ヒドロキシル価の理論値572 mg KOH/g にほぼ一致していた。

例4.9

例3.9と同様のものを取り付けた三頸の反応フラスコに、例4.8によるポリエステル60.0 g と、562.8 g (4.20 モル) のジメチロールプロピオン酸と、380.0 g (1.33 モル) のタル油脂肪酸と、30.0 g のキシレンと、1.0 g のエステル化触媒 (ファスカット4100: オランダ国、アトケム社製) とを投入した。温度を210℃に上げ、酸価が8.3 mg KOH/g になるまで反応を5時間継続させた。その後、766.0 g (2.57 モル) のタル油脂肪酸を追加して投入し、反応を更に11時間継続させた。その後、測定した酸価は6.7 mg KOH/g であった。最後に、懸濁粒子を

除去するため、得られたアルキド樹脂を100℃の温度で加圧下に透過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分 100 %
粘度(23℃) 20200 mPas

例5.0

例4.9によるアルキド樹脂を、二重結合の酸化によりエポキシ樹脂に転化させた。このプロセスは、クリベロ(Crivello) J. V. 氏により(Narayan, R. in Chem. Mater. 4) (1992年)の892~899頁に記載された触媒を必要とした。

触媒の調製

40.0gのイオン交換樹脂(アンバーライト(Amberlite) IR-120 プラス(plus): 米国、ローム・アンド・ハース社(Rohm & Haas Co.)製)に、この樹脂が浸漬される程度の量の水酢酸を加えた。この混合物を室温で4~5時間機械的に攪拌した後、8×40mlのアセトンで洗浄した。室温で24時間乾燥させた後、触媒の使用準備が完了した。

エポキシ樹脂の生成

例4.9によるアルキド樹脂20.0gと、10.0mlのトルエンと、1.52gの水酢酸と、2.06gの上記触媒とを混合し、機械的に攪拌しながら50℃に加熱した。8.73gの過酸化水素を滴下して加えた。過酸化物を加えている間は、温度が55℃を超えないようにした。12時間後、大量のトルエンを加えて、溶液を透過した。その後、更に何部かのトルエンを加えて、溶液を何回かMgSO₄で

乾燥させた。最後に、回転エバポレータを用いて、不揮発物を蒸発させた。

得られた生成物をNMRにより測定したところ、不飽和結合がエポキシ化された基に転化した率は88%であることが分かった。

例5.1

多分岐性ポリエステルを、所望9段階のデンドリマとして生成し、マルクーホウインク定数を求めた。

アルゴン用の入口、テフロン(登録商標)のライニングが施されたマグネティックスターラ、乾燥管及び水吸引装置への接続部を取り付けた、フランジ付の反応フラスコ中で、8ステップのポリエステル合成を行った。反応フラスコは、150℃の一定温度に保った浴槽に入れた。8ステップの合成の各ステップは、反応混合物にアルゴン流を通しながら2時間反応させることと減圧下で1時間反応させることから構成されている。

この合成の概略は、以下のとおりであり、反応条件は上記のとおりである。

ステップ1: 0.0056モルのトリメチロールプロパンと、0.05モルのジメチロールプロピオン酸と、0.34gのパラートルエンスルホン酸を投入した。

ステップ2: 0.067モルのジメチロールプロピオン酸と、0.045gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ1の反応生成物に加えた。

ステップ3: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ2の反応混合物に加えた。

ステップ4: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ3の反応生成物15.0gに加えた。

ステップ5: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ4の反応生成物15.0gに加えた。

ステップ6: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ5の反応生成物15.0gに加えた。

ステップ7: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ6の反応生成物15.0gに加えた。

ステップ8: 0.13モルのジメチロールプロピオン酸と、0.09gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ7の反応生成物15.0gに加えた。

このようにして、8番目の反応ステップの後に得られた生成物が、9段階樹枝状ポリエステルである。その理論分子量は、178000g/molであった。

上記ポリエステルに対するマルクーホウインク定数は、米国、ビスコテック社(Viskotec Inc.)製のRALLSレーザーRI粘度測定装置*を用いて求めた。これは、連続する3つの検出器を有するサイズエクスクルーージョンクロマトグラフ(ゲル透過クロマトグラフ)とコンピュータソフトウェアによるデータ処理とからなるシステムである。

生成した樹枝状ポリエステル6.0mgを1.0mlのテトラヒド

ロフランに溶解させ、この溶液100μlを上記装置に投入した。

上記ポリエステルに対するマルクーホウインク定数は、 $\alpha = 0.23$ であることがわかった。この値は、球形高分子に対する対応する理論値に近うものである。

* RALLS=直角レーザ光散乱(Right Angle Laser Light Scattering)
RI=屈折率(Refractive Index)

例5.2

樹枝状ポリエステルに基づいたポリウレタン分散体を2ステップで調製し、ラッカ配合で評価した。

ステップ1: 例2.7と同様のものを取り付けた四頸の反応フラスコに、例2.7によるポリエステル300.0gを投入し、130℃に加熱した。次いで、98.6gのプロピオン酸を15分間で加えて反応を2.5時間継続させたところ、酸価が11.9mg KOH/gとなり、ヒドロキシル価が276mg KOH/gとなった。

ステップ2: テフロン(登録商標)のライニングが施されたマグネティックスターラ、冷却器及びディーネンスターク分離器を取り付けた三頸の反応フラスコに、ステップ1により得られた生成物73.0gと、23.1gのイソホロンジイソシアネートと、5.0gのジメチロールプロピオン酸と、20.0mgの塩化ベンゾイルと、0.16gの錫(II)-オクトエートと、200mlのアセトンとを投入した。加熱装置として水浴を用いた。反応混合物を58℃にて8時間運搬し、次いで、0.16gの量の錫(II)-オクトエートを更に加えた。次に、反応を5時間継続させた後、4.0gのジメチルエタノールアミンと126.0gの水を加えた。次いで、アセトンを蒸留によ

り反応混合物から除去した。生成物の水相への溶解度を向上させるため、蒸留中、少量のジメチルエタノールアミンを加えた。

得られた生成物は、透明で低粘度のポリウレタン分散体であり、以下の性質を示した。

不揮発分 37.4 %

遊離NCO-含有量 0.2 %

NCO-転化 92 %

上記ポリウレタン分散体を、水性メラミン樹脂（サイメル（Cyamel）327：ノルウェー国、ディノ・シアナミド コー・エス社製）と混合して、以下の配合を有するラッカを調製した。

ポリウレタン分散体（固状状態） 80 重量%

メラミン樹脂（固状状態） 40 重量%

調製したラッカを、 $40 \pm 5 \mu\text{m}$ （乾燥時）の膜厚でガラスパネルに塗布し、 160°C にて硬化させた。膜の硬さは、硬化させた後、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 及び相対湿度 $50 \pm 5\%$ の条件下でケーニッヒ振り子をを用いて求めた。

160°C にて10分硬化させた後では、 180°C ケーニッヒ砂の振り子硬さが得られた。

表1

例番号	特 性						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1	1.5	2/3	2637	3027	2322	1.30	10.0
2	1.5	1/3	1908	2045	1527	1.34	1037
3	1.5	全部	3366	3513	2811	1.25	1.5
4	1	2/3	1686	2000	1638	1.22	3.9
5	1	全部	2173	2000	1621	1.23	0.73
6	2	2/3	2588	4094	3142	1.30	18.4
7	2	全部	4580	4408	3105	1.42	2.6

- ジトリメチロールプロパンのヒドロキシル基のモル当たりの、置入したジメチロールプロピオン酸のモル
- ステップ1で得られた生成物のヒドロキシル基のうち、ステップ2で脂肪酸と更に反応したヒドロキシル基
- ステップ2の後に得られたような最終生成物の分子量計算値（g/モルで表示）
- 分子量 M_n
- 分子量 M_w
- 多分散度 $H, M_w/M_n$
- 23°C における粘度（Pa s）

表2

例番号	8	9	10	11	12	13	14
ベースポリオール DMPA (64) / ベースポリオール (64)	DITMP 8	DITMP 8	DITMP 4	DITMP 12	TMP 9	—	—
ステップ2で停止反応させた ステップ1のヒドロキシル基	10/12	10/12	7/8	13/16	10/12	—	—
特性計算値 酸価 (mgKOH/g) ヒドロキシル価 (mgKOH/g) 分子量 (g/モル) トリグリセリドとした時の粘度 (cP)	0 32 3518 82.3	0 35 3208 72.2	0 22 2527 80.2	0 34 5009 75.2	0 30 3768 76.9	4.5 32 1890 82.2	10 63 4060 61.8
特性測定値 酸価 (mgKOH/g) ヒドロキシル価 (mgKOH/g) 不揮発分 (%) 23°C における粘度 (mPa s)	4.5 21 100 1180	2.8 32 100 2950	4.7 26 100 620	5.4 21 100 2080	7.3 20 100 1180	5.0 42 100 1900	6.1 — 62.5 2880
膜硬さ (ケーニッヒ砂) 5時間乾燥 8時間乾燥 24時間乾燥	22 27 76	21 15 36	18 24 69	24 45 73	21 46 65	粘着性 11 24	8 10 10
乾燥時間 (ベック-カラー) 粉末乾燥 (40 $^\circ\text{C}$) 通気乾燥 (0 $^\circ\text{C}$)	3.0 4.5	2.3 13.0	3.3 6.8	2.0 4.2	2.0 4.6	3.0 >24	1.5 21.5

DITMP = ジトリメチロールプロパン

DMPA = ジメチロールプロピオン酸

TMP = トリメチロールプロパン

表3

特 性	例 番 号	
	20	21
23°C における粘度 (Pa s)	33	210
不揮発分 (%)	100	100
分子量計算値 (g/モル)	3490	3830
分子量分析値 M_n (g/モル)	4000	4800
分子量分析値 M_w (g/モル)	6400	18100
多分散度 $H, M_w/M_n$	1.62	3.78

表4

80°C における硬化時間	振り子硬さ (ケーニッヒ砂)	
	例 2 2	例 2 3
20分	14	119
30分	58	144
40分	75	180
50分	86	161
60分	98	167

表 5

紫外線ランプ 通過回数	硬り子硬さ (ケーニッヒ砂)	
	例 24 による生成物	例 24 による生成物と TPGDA との 50 : 50 混合物
1 回通過	122	接着*
2 回通過	153	---
3 回通過	161	126
4 回通過	165	133
5 回通過	165	133
6 回通過	---	139
7 回通過	---	136
10 回通過	170	---

TPGDA = トリプロピレングリコールジアクリレート

* 接着の禁止作用

表 6

紫外線ランプ 通過回数	例 39 による アクリレート	例 40 による アクリレート
	硬り子硬さ (ケーニッヒ砂)	
1 回通過	66	67
2 回通過	77	80
4 回通過	90	88
8 回通過	106	111
16 回通過	134	118
8 回通過	鉛筆硬度	
	B-HB	B-HB
	エリクセン可蝕性 (mm)	
8 回通過	3.1	3.4

表 7

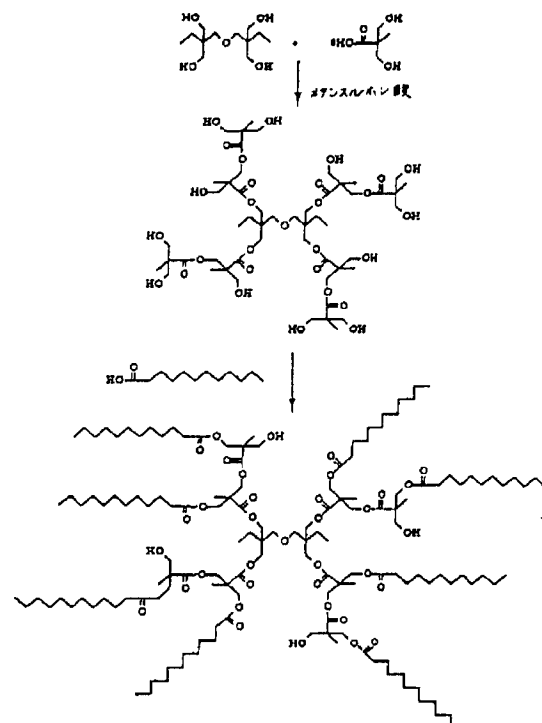
例番号	31	32	33	34	35	36
ベースポリオール DMPA(%) / ベースポリオール(%)	PP 50 12	PP 50 28	PP 50 252	PP 50 80	PP 50 124	PP 50 60
ステップ 2 で停止反応させた ステップ 1 のヒドロキシル基	14/16	26/32	239/256	58/64	239/256	58/64
特性計算値 酸価 (mg KOH/g) ヒドロキシル価 (mg KOH/g) 分子量 (g/モル) トリグリセリドとした時の油展 (%)	0 16 5600 82.3	0 15.9 11300 72.2	0 15.8 91000 80.2	0 15.8 22700 75.2	0 15.8 91000 76.9	0 15.8 22700 82.2
特性測定値 酸価 (mg KOH/g) 不揮発分 (%) 23°C における粘度 (mPa s)	8.2 100 1800	9.4 100 1400	9.5 100 43500	11.2 100 ---	9.5 50* ---	11.2 50* ---
乾燥 遠赤外線 (時間)	5-6	3	2	2-3	6-7	7-8

PP 50 = ポリオール PP 50

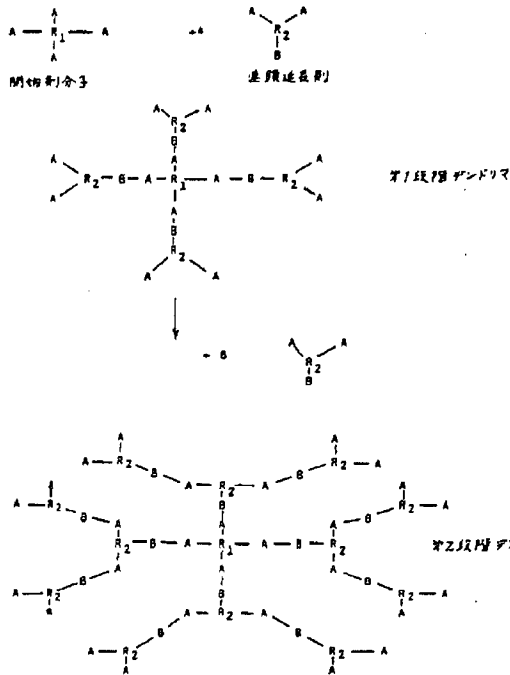
(エトキシ化ペンタエリトリール: スウェーデン製、ベルストルプ・ポリオール社製)

* アルキド樹脂エマルジョン

図 1



Z



国際調査報告

International application No.
PCT/SE 93/00148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC: C08G 63/02, C08G 63/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS OF SEARCHED		
Abstracts of documents searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C08G		
Documentation searched other than mentioned in the above (the search is limited to the fields searched)		
SE, DK, FI, NO classes as above		
References have been searched during the international search (date of last search and, where practicable, search or no search)		
CA MPI EPOC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	US, A, 5136014 (FIGULY), 4 August 1992 (04.08.92)	1-22
A	US, A, 5041516 (FRECHET ET AL), 20 August 1991 (20.08.91)	1-22
A	Dialog Information Services, File 35, World Patent Index, Dialog accession no. 008025840, WPI accession no. 92-053109/07, TDA GOSSEI CHEM IND LTD, "Method of e.g. polyester poly(meth)acrylate for paint or printing ink - comprises esterifying dibasic acid and its anhydride, polyalcohol, fatty acid and (meth)acrylic acid; METHACRYLIC", JP 5296514, A, 913287, 9207 (Basic)	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of the C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* 1. Specimens of most documents * 2. Documents relating to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance * 3. Documents not published in or after the international filing date * 4. Documents which only have access to priority documents or which are not available for inspection (in some cases) * 5. Documents referring to the present invention, its substance or other matter * 6. Documents published prior to the international filing date but later than the priority date of the invention		
* 7. Later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the international filing date or priority date * 8. Documents of particular relevance, the documents themselves should be considered relevant or may be considered to be relevant in some cases * 9. Documents of particular relevance, the documents themselves should be considered to be relevant or may be considered to be relevant in some cases * 10. Documents which are not in conflict with the international filing date or priority date but which are of particular relevance		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
7 June 1993		10 -06- 1993
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 508, S-102 42 STOCKHOLM Telephone No. +46 8 566 93 84		Authorized officer Sofia Nikolopoulou Telephone No. +46 8 782 15 00

Form PCT/ISA/210 (Issued January 1992)

国際調査報告

International application No.
PCT/SE 93/00148

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 5136014	04/08/92	US-A- 5103862	02/02/93
US-A- 5041516	20/08/91	NONE	

Form PCT/ISA/210 (Issued January 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, K P, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US

(72)発明者 ヨハンソン, マーツ
スエーデン国 エスー112 38 ストック
ホルム エステー・イエーランスガータン
70
(72)発明者 セレンセン, チエント
スエーデン国 エスー284 35 ベルスト
ルブ リヨンベージェン 4